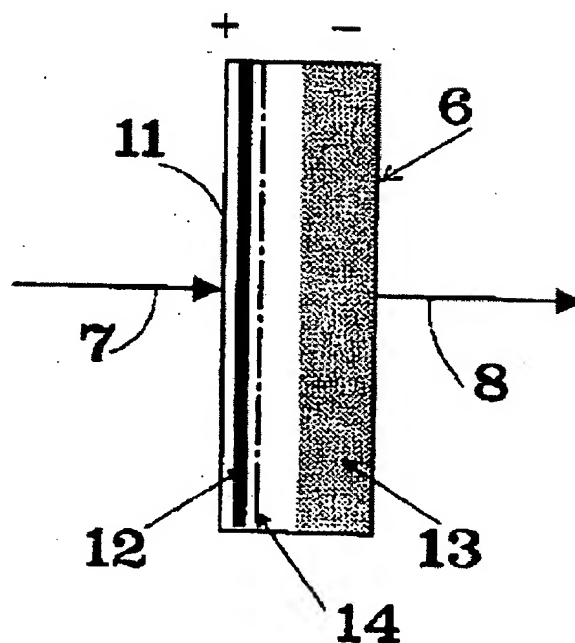


Long term electrochemical disinfection of water or waste water is effected by anodic oxidation combined with cathodic peroxidation

Patent number: FR2784979
Publication date: 2000-04-28
Inventor: RUMEAU MICHEL; BERNARD CLAUDE
Applicant: POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU CI (FR)
Classification:
 - international: C02F1/467; C02F1/72
 - european: C02F1/467B; C02F1/72C
Application number: FR19980013405 19981026
Priority number(s): FR19980013405 19981026

Abstract of FR2784979

Long term electrochemical water disinfection, by anodic oxidation combined with cathodic peroxidation, is new. A complete, long term electrochemical water disinfection process comprises direct anodic oxidation of dissolved organic matter and viruses and direct deactivation of bacteria, combined with cathodic conversion of generated and dissolved oxygen into peroxide. An independent claim is also included for equipment for carrying out the above process, comprising one or more d.c., a.c. and/or pulsed d.c. electrolyzers (6). Preferred Features: The maximum current intensity (I , in amps) is $\leq 3.35Q \cdot C$, where Q is the water flow rate ($m^3/hr.$) and C is the initially dissolved oxygen concentration (mg/l). Peroxide generation is effected by water circulation successively through a porous anode and a porous cathode, the peroxides producing little or no oxidation of the anode. The disinfection rate is controlled by selection of the cathode material, rapid short term disinfection being achieved using copper, titanium, silver, iron or platinum and slow long term disinfection being achieved using carbon, mercury or tin. The electrolyzer has an oxygen or air inlet for oxygen dissolution in the water, this dissolved oxygen and the generated oxygen being converted into non-ionic peroxides. The cathode (13) is porous, has a high active surface area and a high hydrogen overvoltage, and may consist of a grid or porous body of carbon, mercury, tin, copper, titanium, platinized titanium, silver, steel or stainless steel. The anode (12) is porous, has a small active surface area and a low oxygen overvoltage, and may consist of a titanium grid covered with platinum or metal oxide such as iridium oxide. The equipment may comprise several series-connected electrolyzers preceded by series-connected pre-electrolyzers for increasing the oxygen partial pressure to effect reduction of pollution and



Best Available Copy



optionally softening. The electrolyzer(s) may be followed by a partial peroxide destruction cell containing a peroxide decomposition catalyst and may be preceded and/or succeeded by a cross-flow filtration unit containing a membrane system comprising a solid, insoluble, porous supported peroxide decomposition catalyst selected from metal oxides and transition metals such as iron oxide, ferrite, copper and silver.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 26.10.98.

⑬ Priorité :

⑭ Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.04.00 Bulletin 00/17.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : COMPAGNIE INDUSTRIELLE POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU CITO Société anonyme — FR, ETE EUROPEENNE DE TRAITEMENT DES EAUX — FR et POOL TECHNOLOGIE — FR.

⑱ Inventeur(s) : BERNARD CLAUDE et RUMEAU MICHEL.

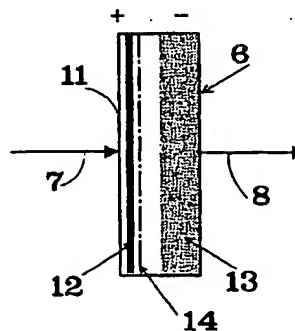
⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire(s) : ROMAN MICHEL.

① PROCEDE ELECTROCHIMIQUE DE DESINFECTION DES EAUX PAR ELECTROPEROXYDATION ET DISPOSITIF POUR LA MISE EN OEUVRE D'UN TEL PROCEDE.

② Le procédé électrochimique de désinfection complète et à long terme des eaux ou effluents, consiste à effectuer une oxydation directe à l'anode des matières organiques dissoutes, des virus et une désactivation directe des bactéries, et à produire un effet rémanent par transformation de l'oxygène généré et de l'oxygène préalablement dissous dans les eaux en peroxydes à la cathode.

Le dispositif pour la mise en oeuvre du procédé est constitué d'au moins un électrolyseur (6) comportant une entrée (7) des eaux à traiter, une sortie (8) des eaux traitées, une alimentation électrique en courant continu éventuellement alternatif et/ ou pulsé, une anode (12) et une cathode (13). Il peut comporter en outre un préélectrolyseur, une entrée d'oxygène ou d'air permettant la dissolution de l'oxygène dans les eaux à traiter de manière à transformer l'oxygène généré par électrogénération et l'oxygène préalablement dissous dans les eaux en peroxydes non ioniques.



**PROCEDE ELECTROCHIMIQUE DE DESINFECTION DES EAUX PAR ELECTRO-
PEROXYDATION ET DISPOSITIF POUR LA MISE EN ŒUVRE D'UN TEL PROCEDE.**

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de décontamination électrochimique des
5 eaux sans ajout de produit chimique par électrolyse directe et électro-peroxydation par
percolation des eaux à travers les électrodes.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

La plupart des désinfectants utilisés pour la décontamination microbiologique des eaux
sont des oxydants. L'effet virucide est directement lié au pouvoir oxydant d'un désinfectant, par
10 contre il n'y a aucune corrélation entre pouvoir oxydant et pouvoir bactéricide. En effet, les virus
ne possèdent pas de membrane protectrice, alors que les centres vitaux des bactéries sont
protégés par la membrane cytoplasmique. La membrane bactérienne est constituée d'une
couche bimoléculaire de phospholipide dont la partie centrale est hydrophobe et difficilement
oxydable. Au sein de cette membrane bactérienne, il existe quelques inclusions de protéines ;
15 ces protéines sont facilement oxydables.

Un oxydant même fort à faible concentration ne peut pas oxyder la membrane
phospholipidique ; par contre, il peut oxyder les inclusions protéiques et ainsi désactiver la
bactérie. Si l'oxydant ne traverse pas la membrane phospholipidique, la bactérie ne peut être
que désactivée. Une bactérie ainsi désactivée peut se réactiver, dès qu'elle se retrouve dans un
20 environnement plus favorable.

Par conséquent, certains oxydants forts, en particulier, les oxydants ioniques ou
radicalaires, ont simplement une action de désactivation des bactéries.

On a pu remarquer que, d'une façon générale, les composés moléculaires sont plus
bactéricides que les composés ioniques ou radicalaires. En effet, les molécules traversent
25 toujours beaucoup plus facilement les membranes que les ions ou les radicaux.

On a décrit dans le document EP-A-675 081 un dispositif et un procédé de purification
d'eau par altération par électrolyse de la structure moléculaire de l'eau sous forme de radicaux
libres de l'oxygène. Ces radicaux libres peuvent se former transitoirement. Les peroxydes,
l'oxygène ou même l'ozone peuvent se transformer en radicaux libres au cours de leur
30 décomposition qui intervient en présence de rayonnements UV par exemple. Ces radicaux libres
agissent sur les pathogènes, ainsi que les bactéries et les algues. Ce document décrit donc un
procédé utilisant des radicaux libres formés à partir de l'eau par électrolyse. Les radicaux libres
ont un effet rapide, efficace, mais non rémanent et à très court terme. Il s'agit donc d'un procédé
qui permet la désactivation des bactéries comme on l'a décrit ci-dessus et donc ce procédé ne
35 permet pas d'éliminer définitivement les bactéries qui une fois replacées dans leur milieu naturel
reprennent leur activité. Ce procédé ne permet donc pas de détruire les bactéries de façon
définitive.

Pour qu'une désinfection soit totale il est donc nécessaire d'utiliser un oxydant non
ionique qui puisse traverser la membrane phospholipidique des bactéries.

Il existe donc encore un besoin de décontaminer électro-chimiquement les eaux de manière à supprimer non seulement les virus mais aussi les bactéries, la destruction des bactéries devant être définitive.

La présente invention a donc pour but de fournir un procédé et un dispositif de décontamination électrochimique des eaux en générant un oxydant bactéricide à longue durée de vie qui puisse assurer en outre un effet rémanent, à savoir, qui permette d'éviter les recontaminations éventuelles.

Pour permettre une action bactéricide complète et à long terme, l'effet électrochimique direct permettant la formation de radicaux libres déjà connus doit donc obligatoirement être complété par un effet électrochimique indirect.

L'électrochloration et l'oxydation anodique d'électrodes métalliques (comme le cuivre et l'argent) permettent d'obtenir cet effet rémanent, mais ces procédés introduisent des substances étrangères dans l'eau (dérivés du chlore et d'ions métalliques).

Par conséquent, un autre problème que l'invention vise à résoudre est d'obtenir un effet bactéricide complet et à long terme sans introduction de substances étrangères dans les eaux traitées.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne donc un procédé électrochimique de désinfection complète et à long terme des eaux ou effluents, caractérisé en ce que l'on effectue une oxydation directe à l'anode des matières organiques dissoutes, des virus et une désactivation directe des bactéries, et que l'on produit un effet rémanent par transformation de l'oxygène généré et de l'oxygène préalablement dissous dans les eaux en peroxydes à la cathode.

Les bactéries sont désactivées par formation de radicaux libres de composés oxygénés à partir de l'électrolyse de l'eau.

L'invention est encore telle que :

On génère le peroxyde par électrogénération d'oxygène à l'anode, en quantité inférieure ou égale à la quantité d'oxygène préalablement dissous, la quantité totale d'oxygène, à savoir, la quantité d'oxygène préalablement dissous plus la quantité d'oxygène électrogénéré, étant ensuite réduite en peroxyde à la cathode.

L'intensité du courant doit être telle que I soit inférieur ou égal à $3,35 Q \times C$ ($I \leq 3,35 Q \times C$), I étant l'intensité maximale du courant en ampère ; Q étant le débit des eaux en mètre cube par heure et C étant la concentration d'oxygène préalablement dissous en milligramme par litre.

On génère des peroxydes par recirculation des eaux à traiter, celle-ci traversant successivement l'anode et la cathode poreuses, l'anode étant telle que le peroxyde ne s'oxyde pas sur celle-ci.

On règle la vitesse de désinfection en choisissant le matériau constitutif de la cathode.

On règle la vitesse de désinfection de manière que la désinfection soit rapide et à court terme en choisissant le matériau constitutif de la cathode comme le cuivre, le titane, l'argent, le fer, le platine.

On règle la vitesse de désinfection de manière que la désinfection soit lente et à long terme en choisissant le matériau constitutif de la cathode comme le carbone, le mercure, l'étain.

L'invention concerne en outre un dispositif de désinfection des eaux utilisant le procédé mentionné ci-dessus qui est constitué d'au moins un électrolyseur comportant une entrée des
5 eaux à traiter, une sortie des eaux traitées, une alimentation électrique en courant continu, éventuellement alternatif et/ou pulsé, une anode et une cathode, caractérisé en ce qu'il peut comporter en outre une entrée d'oxygène permettant la dissolution de l'oxygène dans les eaux à traiter de manière à transformer l'oxygène généré par électrogénération et l'oxygène
préalablement dissous dans les eaux en peroxyde non ionique.

10 Le dispositif selon l'invention est encore tel que la cathode est poreuse, à grande surface active et à forte surtension d'hydrogène.

L'anode est poreuse de faible surface active et à faible surtension d'oxygène.

Plusieurs électrolyseurs peuvent être placés en série hydraulique et/ou électrique.

La cathode est constituée d'une grille ou d'un matériau poreux choisi comme le carbone,
15 le mercure, l'étain, le cuivre, le titane, le titane platiné, l'argent, l'acier.

La cathode est constituée d'un feutre ou de grains de carbone et est associée avec une grille conductrice.

L'anode est constituée par une grille de titane recouvert de platine ou d'oxydes métalliques comme de l'oxyde d'iridium.

20 Une cellule de destruction partielle du peroxyde est placée en aval de l'électrolyseur.

La cellule de destruction comporte un catalyseur de décomposition des peroxydes.

La cellule de destruction peut être une cellule d'électrolyse inversée.

Le dispositif de désinfection comporte en outre un système de filtration qui est placé en amont et/ou en aval de l'électrolyseur. L'électrolyseur peut être placé dans la boucle de
25 recirculation d'un appareil de filtration tangentielle.

Le système de filtration peut être par exemple un système à membrane, un filtre à sable, à diatomée etc.

La membrane comporte un dépôt d'un catalyseur solide insoluble et poreux de décomposition des peroxydes sur sa surface active.

30 Le catalyseur est choisi parmi les oxydes métalliques et des métaux de transition, tels que des oxydes de fer, des ferrites, du cuivre, de l'argent.

L'électrolyseur peut comporter une alimentation électrique en courant alternatif, continu et/ou pulsé et les électrodes ont une forte surtension de l'hydrogène et une faible surtension de l'oxygène.

35 L'électrolyseur peut comporter une troisième électrode en amont de l'anode et de la cathode précédentes, pouvant fonctionner en cathode par inversion du courant et du circuit hydraulique pour effectuer le détartrage de la cathode.

L'électrolyseur est monté avec un dispositif de décarbonatation conventionnel comme des résines échangeurs d'ions, un dispositif de décarbonatation électrochimique existant ou à

créer, ou une cellule modifiant l'équilibre calcocarbonique qui induit une précipitation des carbonates dans un dispositif approprié avant la cellule de décontamination électrochimique.

D'autres avantages et caractéristiques techniques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description d'une forme préférée de réalisation donnée à titre d'exemple non-limitatif en se référant aux dessins annexés en lesquels :

La Figure 1 est une vue schématique d'une bactérie.

La Figure 2 est une vue schématique de la membrane cytoplasmique d'une bactérie.

La Figure 3 est une vue schématique d'un électrolyseur selon la présente invention.

La Figure 4 est une vue schématique d'un électrolyseur à circulation frontale.

La Figure 5 est une vue schématique d'un électrolyseur à circulation radiale.

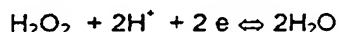
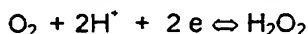
La Figure 6 est une vue schématique d'un électrolyseur cylindrique comportant une électrode auxiliaire.

La Figure 7 est une vue schématique d'un électrolyseur plan comportant l'électrode auxiliaire.

La Figure 8 est un schéma d'une installation comportant deux électrolyseurs.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La réduction de l'oxygène en peroxyde est bien connue, par électrolyse, en particulier sur une électrode à goutte de mercure. Il se fait en premier lieu une réduction de l'oxygène en peroxyde et ensuite une réduction du peroxyde en eau. On peut représenter ce phénomène par les équations suivantes :



Pour générer un peroxyde, il faut donc arrêter l'électrolyse à la première réduction.

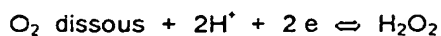
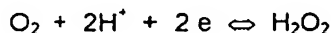
Selon l'invention, les eaux à traiter qui doivent contenir de l'oxygène dissous passent d'abord au travers de l'anode où l'oxydation de l'eau génère de l'oxygène puis les eaux à traiter passent au travers de la cathode où l'oxygène est réduit en peroxydes.

Pour que le bilan électronique soit favorable, il faut que la quantité d'oxygène formé à l'anode soit au maximum égale à la quantité d'oxygène préalablement dissous. Dans ces conditions, au cours du passage de la solution au travers de la cathode, l'oxygène préalablement dissous et l'oxygène formé sont réduits en peroxydes. On peut représenter les réactions chimiques de la manière suivante :

- à l'anode :



- à la cathode :



On peut donc selon l'invention réaliser un électrolyseur à deux électrodes. Pour que le rendement électrochimique soit optimum, il faut que l'intensité de courant soit inférieure ou

égale à celle qui serait nécessaire pour produire à l'anode une quantité d'oxygène égale à la quantité préalablement dissous dans les eaux à traiter.

Si l'oxygène dissous est de 8 mg/l, ce qui correspond environ à la saturation en présence d'eau, pour un débit des eaux de 1 m³/heure, l'intensité de courant doit être égale ou inférieure à 26,8 ampères par m³/heure. La quantité maximale théorique évaluée en peroxyde d'hydrogène est alors de 17 mg/l.

La quantité d'oxygène dissous dans les eaux à traiter peut être due à l'équilibre avec l'oxygène atmosphérique, mais on préfère augmenter cette quantité par aération des eaux, par introduction d'oxygène gazeux, par barbotage d'air ou d'oxygène sous pression ou par préélectrolyse qui permet en outre un adoucissement partiel. La quantité maximale de peroxydes produite est fonction de la quantité d'oxygène préalablement dissous et de l'intensité de courant imposée.

Ainsi, selon l'invention, on génère les peroxydes après électro-génération d'oxygène à l'anode, en quantité inférieure ou égale à la quantité d'oxygène préalablement dissous, l'oxygène électrogénéré et l'oxygène préalablement dissous étant ensuite réduit en peroxydes à la cathode.

L'intensité maximale du courant en ampère doit être inférieure ou égale à $3,35 Q \times C$ (Q étant le débit de la solution en mètre cube par heure et C étant la concentration d'oxygène préalablement dissous en milligramme par litre).

Le procédé selon la présente invention agit à deux niveaux.

Une action électrochimique directe par oxydation à l'anode. Cette oxydation détruit les virus mais ne peut que désactiver les bactéries, en oxydant les inclusions protéiques de la membrane cytoplasmique constituées en majorité de phospholipides et protégeant la bactérie. La brusque variation de champs électrique par un passage rapide de l'anode vers la cathode a également un effet bactéricide. C'est par les inclusions protéiques que la bactérie effectue l'essentiel de ces échanges avec le milieu environnant. Quand ces inclusions sont détruites, la bactérie est désactivée, coupée de son milieu environnant.

Pour que ce système soit efficace, les eaux à traiter doivent obligatoirement passer à travers l'anode, et non à côté ou à proximité. Ce système n'est efficace que durant la traversée de l'anode.

Une action électrochimique complémentaire indirecte par génération à la cathode d'oxydants bactéricides. Pour ne pas perturber l'effet électrochimique direct, selon la présente invention, on génère du peroxyde d'oxygène à la cathode, par réduction de l'oxygène, sur une électrode poreuse à travers laquelle passent les eaux à traiter. Le peroxyde formé permet de détruire les bactéries préalablement désactivées à l'anode et de prolonger l'effet microbicide bien au-delà de la sortie de l'électrolyseur. On obtient ainsi un effet désinfectant rémanent.

Contrairement à de nombreux traitement électrochimiques où on utilise seulement l'un des deux phénomènes d'oxydation ou de réduction, selon la présente invention, on utilise les deux mécanismes (courant anodique et courant cathodique) et les eaux à traiter doivent obligatoirement passer à travers c'est-à-dire traverser successivement l'anode puis la cathode.

Des radicaux libres peuvent se former transitoirement, ce qui est le cas à chaque fois que l'on est en présence d'oxydants oxygénés, (ozone, peroxyde, etc..) mais ce n'est pas le but de la présente invention. Les radicaux libres ont un effet rapide, efficace, mais non rémanent et à très court terme.

5 Comme on l'a expliqué ci-dessus, la présente invention permet d'obtenir la destruction des bactéries préalablement désactivées à l'anode. Grâce aux peroxydes formés dans l'électrolyseur, l'action de ces peroxydes se prolonge bien au-delà de la sortie de l'électrolyseur. La préélectrolyse a un effet électrochimique direct permettant d'abaisser la pollution organique, de désactiver les bactéries et d'accroître la pression partielle d'oxygène.

10 Sur la figure 1, on a représenté schématiquement une bactérie 1, cette bactérie comporte une membrane cytoplasmique 2 et des inclusions protéiques 3 qui sont représentées plus en détail sur la figure 2. La membrane cytoplasmique est phospholipidique, c'est-à-dire qu'elle est constituée d'une tête 4 qui est un phosphate hydrophile et d'une queue 5 qui est une partie lipidique hydrophobe. La partie centrale hydrophobe est difficilement oxydable. Un
15 oxydant fort tel que l'iodate qui est un oxydant ionique ne peut traverser la membrane phospholipide, la bactérie ne peut donc être que désactivée et non détruite. Cependant, le bleu de méthylène qui est un oxydant doux peut traverser la membrane et détruire la bactérie de façon définitive. L'efficacité d'un bactéricide est essentiellement liée à sa vitesse de transfert à travers la membrane bactérienne. Les composés moléculaires traversent plus facilement les
20 membranes biologiques que les composés ioniques (ou radicalaires). Il s'ensuit que l'oxydation anodique et la génération de radicaux libres est utile mais non suffisante pour obtenir une décontamination bactérienne totale et durable.

Selon l'invention, l'action bactéricide complète et à long terme est obtenue en réalisant un effet électrochimique direct et la formation de radicaux libres et en réalisant en outre un effet
25 électrochimique indirect qui permet de générer des peroxydes qui détruisent définitivement la bactérie, qui assure un effet rémanent et qui permet de prolonger l'effet bactéricide après la sortie de l'électrolyseur.

Sur la Figure 3, on a représenté schématiquement un électrolyseur 6 qui comporte une entrée 7 des eaux à traiter et une sortie 8 des eaux traitées. Les eaux traitées sortant en 8
30 peuvent éventuellement être recyclées au moyen d'une conduite de dérivation 9 qui amène les eaux à l'entrée 7, ces eaux ayant subi une injection d'oxygène. Les eaux à traiter qui entrent par l'entrée 7 sont chargées en oxygène par tous moyens appropriés, par exemple, une aération, une introduction d'oxygène gazeux, une oxydation anodique, une perméation gazeuse. L'électrolyseur 6 est alimenté par un courant, le plus souvent un courant continu par les
35 conduites 10a, 10b. Comme on le verra ci-après, l'alimentation électrique peut parfois être en courant alternatif et/ou pulsé.

Sur la Figure 4, on a représenté plus en détail l'électrolyseur selon l'invention. Cet électrolyseur 6 est constitué d'un boîtier 11 d'une entrée des eaux ou effluents à traiter 7 et d'une sortie des eaux ou effluents traités 8. A l'intérieur de l'électrolyseur se trouvent une anode
40 12 poreuse et une cathode 13 poreuse. Entre l'anode et la cathode est disposé éventuellement

un diaphragme poreux 14 ; Le type d'électrolyseur représenté sur la Figure 4 est un électrolyseur à circulation frontale c'est-à-dire que le boîtier 11 qui est de forme parallélépipédique comporte une anode 12 disposée longitudinalement et une cathode 13 elle aussi disposée longitudinalement, de manière parallèle à la plus grande face du boîtier 11.

5 L'anode 12 poreuse a une faible surface active et une faible surtension de l'oxygène, et la cathode 13 poreuse a une grande surface active et une forte surtension de l'hydrogène. Les eaux ou effluents à traiter doivent percoler (traverser) successivement l'anode puis la cathode. Suivant le type de cathode utilisée on peut à volonté obtenir une désinfection rapide ou une désinfection plus lente avec un plus grand pouvoir rémanent. L'électrolyseur comporte en outre
10 une membrane 14 de séparation de l'anode 12 et de la cathode 13.

Sur la Figure 5, on a représenté un autre mode de réalisation de l'électrolyseur. Cet électrolyseur peut par exemple être cylindrique et comporter une cathode poreuse 13' cylindrique comportant un évidement 32 longitudinal dans lequel est placé un diaphragme poreux 14' cylindrique puis à l'intérieur du diaphragme poreux 14' une anode 12' elle aussi
15 cylindrique creuse. Les eaux à traiter entrent dans l'électrolyseur selon une direction parallèle à l'axe XX de celui-ci et passent successivement à travers l'anode 12' puis la cathode 13' et sortent radialement selon une direction perpendiculaire.

Sur la Figure 6, on a représenté un autre mode de réalisation de l'électrolyseur de la présente invention. Cet électrolyseur est cylindrique et comporte une cathode 13' cylindrique creuse, un diaphragme poreux 14' cylindrique placé à l'intérieur de la cathode, une anode 12' cylindrique creuse placée à l'intérieur du diaphragme poreux et une électrode auxiliaire 15'. Si
20 les eaux à traiter sont dures, c'est-à-dire qu'elles comportent des quantités importantes d'ions, calcium, magnésium, etc., la cathode a tendance à s'entartrer et on peut la nettoyer par inversion du courant et du circuit hydraulique. Les électrodes recouvertes d'oxydes métalliques
25 utilisées habituellement comme anodes sont détériorées si on les fait fonctionner en cathode. On utilise alors une troisième électrode 15' pour effectuer ce nettoyage.

Cette troisième électrode 15' qui est en amont de l'anode et de la cathode, c'est-à-dire que les eaux à traiter qui arrivent selon une direction axiale de l'électrolyseur cylindrique passent d'abord par la troisième électrode 15' puis par l'anode 12' et par le diaphragme poreux 14' et
30 ensuite par la cathode 13' pour ressortir par l'interstice 16 existant entre la cathode 13' et le boîtier 11' de l'électrolyseur. Enfin, les eaux traitées sortent axialement de l'électrolyseur. Cette troisième électrode placée en amont des deux autres peut fonctionner en cathode lors de l'inversion du courant et du circuit hydraulique pour effectuer le détartrage de la cathode 13' qui lors du détartrage fonctionne en anode pour être détartrée.

35 Sur la Figure 7, on a représenté un autre mode de réalisation de l'électrolyseur selon la présente invention. Celui-ci a une forme sensiblement plane et comporte une électrode auxiliaire 15" puis une anode 12", un diaphragme poreux 14" et une cathode 13" successivement. Les eaux ou effluents à traiter pénètrent axialement dans l'électrolyseur, traversent successivement l'électrode auxiliaire 15", l'anode 12", le diaphragme poreux 14", la
40 cathode 13" et sortent axialement de l'électrolyseur.

Pour obtenir une optimisation du procédé de désinfection et de décontamination des eaux, le dispositif de désinfection comporte en outre un système de filtration qui est placé en amont et/ou aval de l'électrolyseur.

Le système de filtration permet de compléter et d'améliorer l'efficacité du traitement ; le
5 filtre ou la membrane peuvent être prétraités par dépôt d'un catalyseur qui est solide, insoluble et poreux, de décomposition des peroxydes sur la surface active de celle-ci. Ces catalyseurs sont de préférence des oxydes métalliques ou des métaux de transition comme l'oxyde de fer, les ferrites, le cuivre, l'argent, etc. Cela permet d'oxyder les matières organiques adsorbées colmatantes à la surface active de la membrane. Ceci permet d'éviter ou de fortement limiter les
10 nettoyages ayant pour but d'éliminer les matières organiques responsables du colmatage chimique des membranes. Classiquement ces nettoyages chimiques des membranes sont en général effectués par de la soude. Ce procédé permet d'éviter ces nettoyages par la soude.

La membrane permet d'éliminer facilement les micro-organismes les plus gros. L'électrolyse n'a pas d'effet sur les parasites. Par contre, l'électrolyse a des effets sur les
15 bactéries qui sont plus petites que les parasites et sur les virus qui sont encore plus petits que les bactéries. L'électrolyse associée à une technique à membrane permet d'augmenter de façon significative les débits des membranes, surtout pour les diamètres de pores importants (micro-filtration) et pour des eaux à traiter très chargées.

Avantageusement l'électrolyseur peut être précédé d'au moins un préélectrolyseur qui
20 accroît la pression partielle d'oxygène et peut induire un abaissement de la pollution organique et éventuellement un adoucissement.

Sur la Figure 8, on a représenté un dispositif de désinfection des eaux comportant deux électrolyseurs 16 et 17. Les eaux à traiter entrent par la canalisation 18, passent à travers un
25 filtre 19, un régulateur de pression (non représenté) puis sortent par la canalisation 20 qui est dérivée en deux canalisations 21, 22. Les eaux pénètrent dans les électrolyseurs 16 et 17 puis sont évacuées par les conduites 23, 24. Le dispositif comporte diverses vannes d'arrêt 28 et vannes de réglage 29 ainsi qu'un bi-pass 25. Il comporte des vannes 26, 27 utilisées pour la purge et la décarbonatation. Il comporte aussi des purges de gaz 30 et des manomètre 31. Avantageusement, un préélectrolyseur peut être placé avant ou après le filtre 19. De même
30 pourront être prévus deux préélectrolyseur 32, 33 placés respectivement avant et après le filtre 19.

Pour obtenir un effet plus rapide, un catalyseur de décomposition des peroxydes peut être placé en aval de l'électrolyseur. On peut aussi placer en aval une cellule d'électrolyse
35 inversée ou une cellule dotée d'une cathode particulière qui décompose les peroxydes et diminue ainsi leur concentration et limite la corrosion.

On peut aussi prévoir une recirculation des eaux traitées, ce qui permet d'augmenter la concentration en peroxydes à chaque passage à condition que l'eau soit bien aérée.

Selon le mode préférentiel de l'invention, l'anode peut être une anode à dimension stabilisée ou DSA. Elle est constituée par un support en titane recouvert d'oxyde d'iridium ou
40 d'un autre oxyde comme par exemple l'oxyde d'étain ou encore du titane platiné. Sur cette

anode s'effectue l'oxydation des matières organiques dissoutes et l'oxydation de l'eau pour produire de l'oxygène.

Le diaphragme 14, 14', 14'', mince poreux isole électriquement l'anode de la cathode. Ce séparateur est en matériau inattaquable par les radicaux hydroxyle, par exemple le polypropylène. Ce diaphragme sert uniquement à séparer les deux électrodes. Cependant, si la cellule est convenablement rigide, le diaphragme peut être absent.

La cathode est un matériau stable sur lequel la réduction de l'oxygène se produit en deux étapes, comme par exemple le carbone. La densité de courant, comme on l'a mentionné ci-dessus, est fixée à une valeur telle que seule se produit la réduction de l'oxygène en peroxydes. Le contact électrique sur le feutre de carbone est pris de préférence en dehors des lignes de courant d'électrolyse par un matériau conducteur comme du titane platiné, de l'acier inoxydable, un fil d'or ou de platine. Le contact peut aussi être établi sur la face du carbone opposée à celle qui est face à l'anode par une grille d'acier inoxydable, de titane, de titane platiné, de titane doré ou un fil d'or.

L'électrode auxiliaire utilisée comme cathode, est placée avant l'anode et permet d'effectuer un cycle de décarbonatation de la cathode de carbone en polarisant anodiquement le carbone par rapport à cette électrode auxiliaire qui joue le rôle de cathode pendant cette phase ou cycle de décarbonatation. Cette électrode auxiliaire peut être constituée d'un matériau comme l'acier inoxydable, des alliages inoxydables, du titane, du titane platiné, du graphite, etc. Cependant, si l'anode est en titane platiné, elle peut alors être polarisée cathodiquement pendant le cycle de décarbonatation et dans ce cas, l'électrode auxiliaire peut être supprimée.

Un séparateur isolant électrique peut aussi être placé entre l'électrode auxiliaire et l'anode. Il peut être en polypropylène ou tout autre matériau isolant compatible avec les eaux à traiter.

Si les électrolyseurs présentent une grande surface d'électrode, plusieurs points de contact électriques seront placés judicieusement sur l'électrode de façon à ce que la répartition du courant sur toute la surface de l'électrode soit la plus homogène possible.

Pendant le cycle de décarbonatation, le circuit de l'eau est inversé avec un débit très faible de l'ordre de 1/20 à 1/100 du débit en fonctionnement normal de façon à laisser à l'eau acide le temps de réaction nécessaire pour décoller le carbonate de l'électrode de carbone et de la membrane intermédiaire si elle existe. La durée et la densité de courant de décarbonatation sont fixées en fonction des caractéristiques de l'eau et de la fréquence de décarbonatation. Il est préférable de réaliser des décarbonatations courtes mais fréquentes plutôt que des décarbonatations longues qui peuvent endommager la cathode en carbone. En fin de cycle, un effet de chasse permet d'évacuer les grains de carbonates décollés de la cathode de carbone et/ou du séparateur s'il existe.

Un catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être placé en tout point du circuit après la cellule d'électrolyse. Il accélère la décontamination mais dans ce cas, l'effet rémanent de la décontamination sera réduit. La vitesse de la décontamination et la durée de l'effet rémanent seront fonction d'un grand nombre de paramètres comme la surface du

catalyseur, le débit de l'eau, les caractéristiques de l'eau, son degré de contamination, la nature des agents contaminants, la densité de courant, la quantité de peroxydes produits.

Comme on l'a représenté sur la Figure 7, deux électrolyseurs travaillent en parallèle une partie de l'eau traitée dans l'électrolyseur 16 en fonctionnement est prélevée pour décarbonater l'électrolyseur 17 et inversement.

Cependant, deux électrolyseurs peuvent fonctionner en série hydraulique si l'eau est suffisamment oxygénée après le premier traitement ou si une réoxygénation de l'eau est pratiquée après le premier traitement. En effet, la quantité maximale de peroxydes qui peut être théoriquement produite est équivalente à la quantité d'oxygène dissous avant le passage sur l'anode. Le rendement est maximum lorsque la quantité d'oxygène produit par la réaction anodique est équivalente à la quantité d'oxygène dissous. Dans ce cas, il convient de choisir convenablement le matériau anodique du second électrolyseur de façon qu'il ne détruise pas ou très partiellement les peroxydes formés dans le premier électrolyseur.

Pendant la décontamination des eaux, l'alimentation électrique doit délivrer au maximum un courant de quelques A/dm² rapporté à la surface de l'anode sous une tension qui est déterminée en fonction des caractéristiques de l'eau à traiter et du nombre d'électrolyseurs placés en série électrique. On utilise généralement une tension de quelques volts à quelques dizaines de volts.

La cathode a une surface électrochimique active bien supérieure à la surface électrochimique de l'anode. La densité de courant sur la cathode est de ce fait inférieure à la densité de courant sur l'anode.

Lors de la décontamination, si l'électrolyseur comporte une électrode auxiliaire, celle-ci n'est pas polarisée.

Lors de la décarbonatation, le circuit d'eau est inversé dans l'électrolyseur à un débit très faible qui est fonction de la fréquence des décarbonatations et des caractéristiques de l'eau. Pour un électrolyseur à trois électrodes, la décarbonatation s'effectue en deux phases. Lors de la première phase, l'anode (en mode décontamination) n'est pas polarisée. La cathode (en mode décontamination) est polarisée anodiquement par rapport à l'électrode auxiliaire qui est cathode. Lors de la seconde phase qui est courte par rapport à la première phase, l'anode (en mode décontamination) est polarisée anodiquement, l'électrode auxiliaire étant toujours cathode. La cathode (en mode décontamination) n'est pas polarisée ou est polarisée encore anodiquement.

Dans un électrolyseur à deux électrodes, l'anode comme on l'a mentionné ci-dessus, doit pouvoir être polarisée cathodiquement sans destruction. La décarbonatation s'effectue en une ou plusieurs phase(s).

REVENDECATIONS

1/ Procédé électrochimique de désinfection complète et à long terme des eaux ou effluents, caractérisé en ce qu'on effectue une oxydation directe à l'anode des matières organiques dissoutes, des virus et une désactivation directe des bactéries, et que l'on produit un effet rémanent par transformation de l'oxygène généré et de l'oxygène préalablement dissous dans les eaux en peroxydes à la cathode.

2/ Procédé de désinfection selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on génère de l'oxygène à l'anode, en quantité inférieure ou égale à la quantité d'oxygène préalablement dissous, la quantité totale d'oxygène, à savoir, la quantité d'oxygène préalablement dissous plus la quantité d'oxygène électrogénéré, étant ensuite réduite en peroxydes à la cathode.

3/ Procédé de désinfection selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'intensité du courant doit être telle que I soit inférieure ou égale à $3,35 Q \times C$, I étant l'intensité maximale du courant en ampère ; Q étant le débit des eaux en mètre cube par heure et C étant la concentration d'oxygène préalablement dissous en milligramme par litre.

4/ Procédé de désinfection selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on génère des peroxydes par recirculation des eaux à traiter, celle-ci traversant successivement l'anode et la cathode poreuses, l'anode étant telle que les peroxydes ne s'oxydent pas ou seulement partiellement sur celle-ci.

5/ Procédé de désinfection selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on règle la vitesse de désinfection en choisissant le matériau constitutif de la cathode.

6/ Procédé de désinfection selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on règle la vitesse de désinfection de manière que la désinfection soit rapide et à cours terme en choisissant les matériaux constitutifs de la cathode parmi le cuivre, le titane, l'argent, le fer, le platine.

7/ Procédé de désinfection selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on règle la vitesse de désinfection de manière que la désinfection soit lente et à long terme en choisissant le matériau constitutif de la cathode comme le carbone, le mercure, l'étain.

9/ Procédé de désinfection selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par une préélectrolyse pour augmenter la quantité d'oxygène dissous dans les eaux à traiter.

10/ Dispositif de désinfection des eaux utilisant le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est constitué d'au moins un électrolyseur (6), (16), (17), comportant une entrée (7) des eaux à traiter, une sortie (8) des eaux traitées, une alimentation électrique (10a, 10b) en courant continu, éventuellement alternatif et/ou pulsé, une anode (12, 12', 12'') et une cathode (13, 13', 13''),

11 / Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une entrée d'oxygène ou d'air permettant la dissolution de l'oxygène dans les eaux à traiter de

manière à transformer l'oxygène généré par électrogénération et l'oxygène préalablement dissous dans les eaux en peroxydes non ioniques.

12/ Dispositif selon la revendication 10 ou la revendication 11, caractérisé en ce que la cathode (13, 13', 13'') est poreuse, à grande surface active et à forte surtension d'hydrogène.

5 13/ Dispositif selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'anode (12, 12', 12'') est poreuse de faible surface active et à faible surtension d'oxygène.

14/ Dispositif selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que plusieurs électrolyseurs sont placés en série hydraulique.

10 15/ Dispositif selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que le ou les électrolyseur(s) (6, 16, 17) est ou sont précédé(s) d'au moins un préélectrolyseur (32), (33) afin d'accroître la pression partielle d'oxygène, induire un abaissement de la pollution et éventuellement un adoucissement.

16/ Dispositif selon la revendication 15 caractérisé en ce que plusieurs préélectrolyseurs sont placés en série hydraulique.

15 17/ Dispositif selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que la cathode (13, 13', 13'') est constituée d'une grille ou d'un matériau poreux choisi parmi le carbone, le mercure, l'étain, le cuivre, le titane, le titane platiné, l'argent, les aciers, les alliages inoxydables.

20 18/ Dispositif selon l'une quelconques des revendications 10 à 17, caractérisé en ce que l'anode (12, 12', 12'') est constituée par une grille de titane recouvert de platine ou d'oxydes métalliques comme de l'oxyde d'iridium.

19/ Dispositif selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce qu'une cellule de destruction partielle des peroxydes est placée en aval de l'électrolyseur.

20/ Dispositif selon la revendication 19, caractérisé en ce la cellule de destruction comporte un catalyseur de décomposition du peroxyde.

25 21/ Dispositif selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé en ce la cellule de destruction est une cellule d'électrolyse inversée ou non.

22 Dispositif selon l'une des revendications 10 à 21, caractérisé en ce qu'il comporte en outre un système de filtration placé en amont, et/ou en aval de l'électrolyseur.

30 23 / Dispositif selon la revendication 22 caractérisé en ce que l'électrolyseur est placé dans la boucle de recirculation d'un appareil de filtration tangentielle.

24/ Dispositif selon les revendications 15 et 22 prises ensembles caractérisé en ce que le préélectrolyseur est placé dans la boucle de recirculation d'un appareil de filtration tangentielle.

35 25/ Dispositif selon la revendication 22, caractérisé en ce que le système de filtration est un système à membrane qui comporte un dépôt d'un catalyseur solide insoluble et poreux de décomposition des peroxydes sur sa surface active.

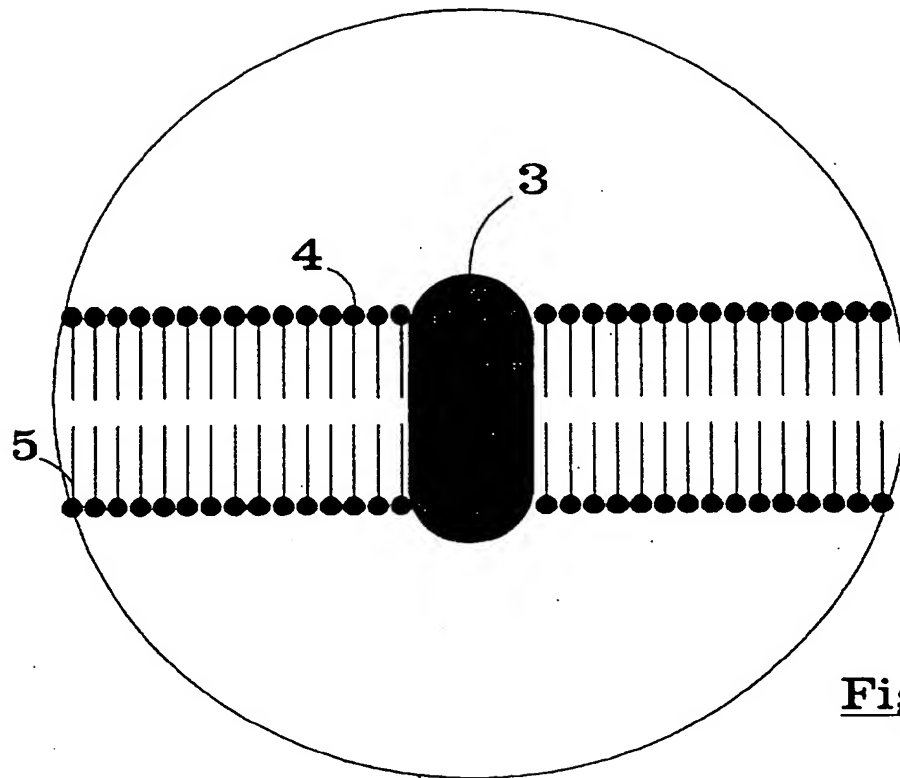
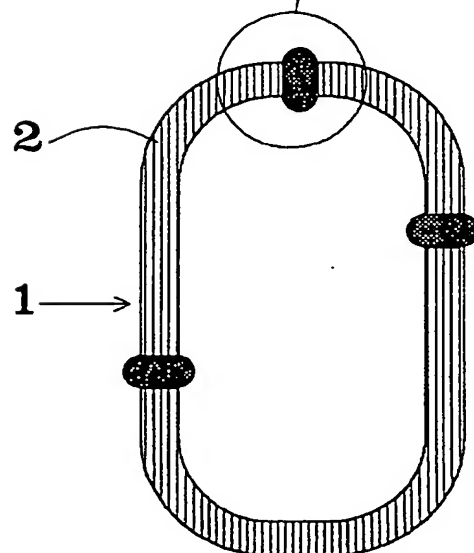
26/ Dispositif selon la revendication 25, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les oxydes métalliques et des métaux de transition, tels que des oxydes de fer, des ferrites, du cuivre, de l'argent.

27/ Dispositif selon l'une des revendications 10 à 26, caractérisé en ce que l'électrolyseur comporte éventuellement une alimentation électrique en courant alternatif ou pulsé et que les électrodes ont une forte surtension de l'hydrogène et une faible surtension de l'oxygène.

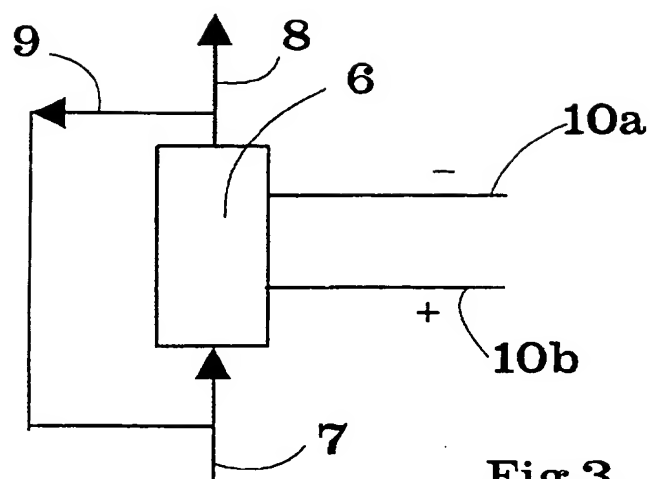
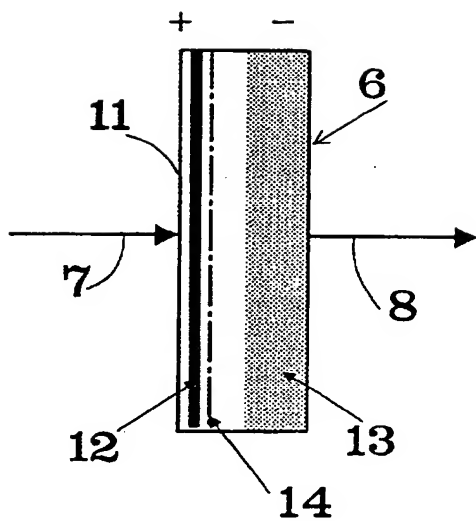
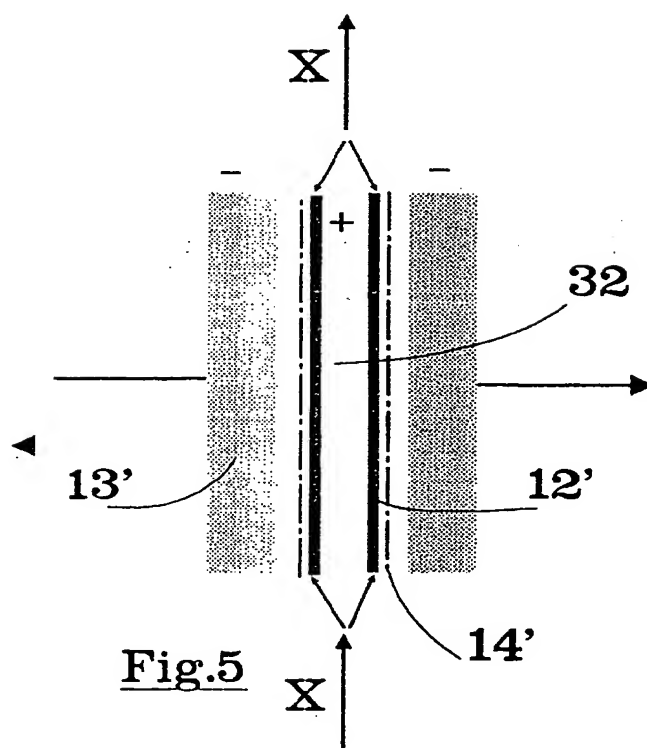
- 5 28/ Dispositif selon l'une des revendications 10 à 27, caractérisé en ce que l'électrolyseur peut comporter une troisième électrode (15', 15'') en amont de l'anode et de la cathode précédentes, pouvant fonctionner en cathode par inversion du courant et du circuit hydraulique pour effectuer le détartrage de la cathode.

- 10 29/ Dispositif selon l'une des revendications 10 à 28, caractérisé en ce que l'électrolyseur est monté avec un dispositif de décarbonatation conventionnel comme des résines échangeurs d'ions, un dispositif de décarbonatation électrochimique existant ou à créer, ou une cellule modifiant l'équilibre calcocarbonique qui induit une précipitation des carbonates dans un dispositif approprié avant la cellule de décontamination électrochimique.

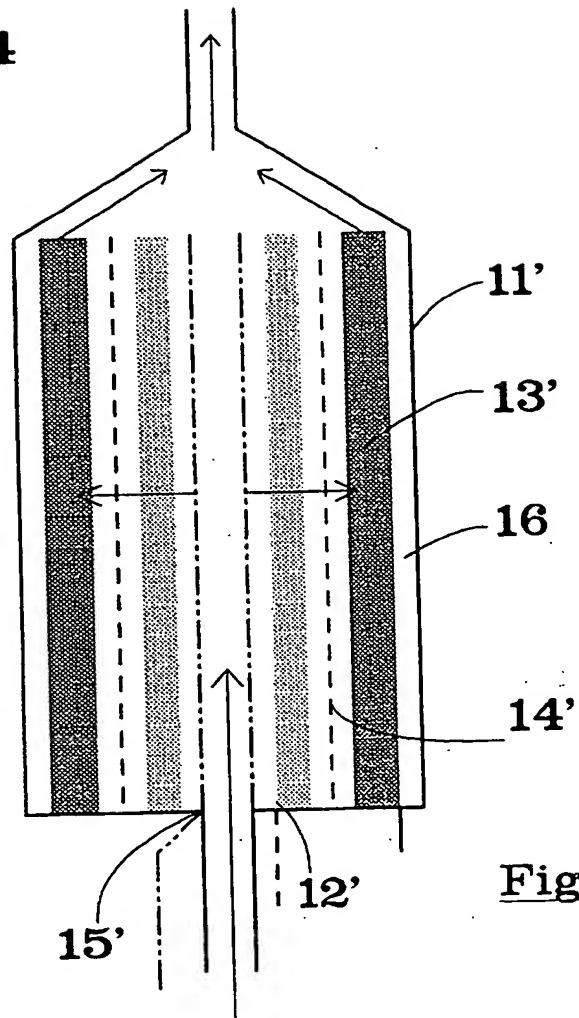
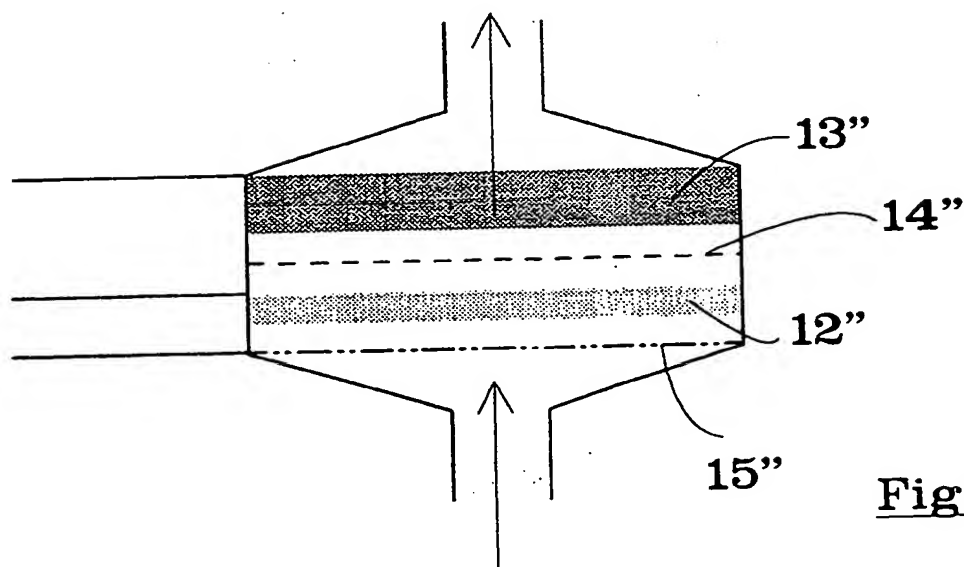
1/4

Fig.2Fig.1

2/4

Fig.3Fig.4Fig.5

3/4

Fig. 6Fig. 7

4/4

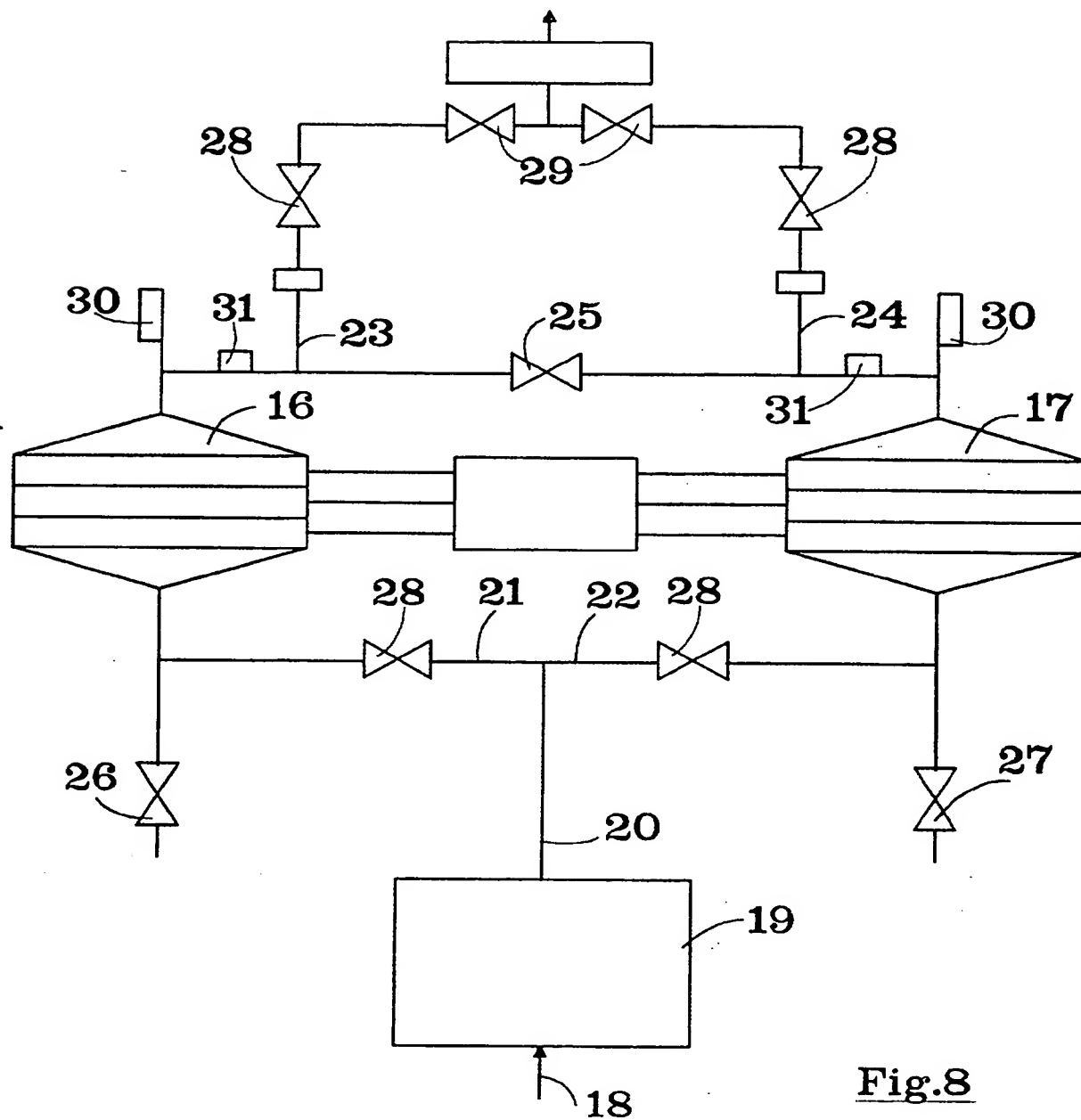


Fig.8

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 566649

FR 9813405

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 4 619 745 A (A. PORTA ET AL.) 28 octobre 1986 * le document en entier *	1,7,10, 11
A	EP 0 694 501 A (SOCIEDAD ESPAGNOLA DE CARBUROS METALLICOS S. A.) 31 janvier 1996 * le document en entier *	1,10,11
A	US 4 455 203 A (S. STUCKI) 19 juin 1984 NOTAMMENT FIGURE 6	1,10,11
A	EP 0 322 478 A (K. WILMS ET AL.) 5 juillet 1989 * le document en entier *	10
A	US 5 728 287 A (G. S. HOUGH ET AL.) 17 mars 1998 * le document en entier *	15
A	CH 605 421 A (SCHWEIZERISCHE SODAFABRIK) 29 septembre 1978 * le document en entier *	19,20
A,D	EP 0 675 081 A (W) 4 octobre 1995	22
A	DE 34 30 610 A (W) 27 février 1986	29
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
16 juin 1999		Devisme, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)